

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年 1 0 月 2 8 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 3 1 2 5 0 7  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 2 - 3 1 2 5 0 7 ]

出      願      人            日 東 電 工 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    7 月 1 0 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太 田 信 一 郎

出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 5 5 8 6 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 P02518ND

【提出日】 平成14年10月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B29C 67/20

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社  
内

【氏名】 大泉 新一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社  
内

【氏名】 山本 一成

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社  
内

【氏名】 市川 智明

【特許出願人】

【識別番号】 000003964

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号

【氏名又は名称】 日東電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100092266

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 崇生

【電話番号】 06-6838-0505

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100104422

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 梶崎 弘一

【電話番号】 06-6838-0505

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100105717

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 尾崎 雄三

【電話番号】 06-6838-0505

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100104101

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 谷口 俊彦

【電話番号】 06-6838-0505

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074403

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903185

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質フィルムの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともポリオレフィン樹脂、熱可塑性エラストマー及び溶媒を含む組成物を溶融混練し、押出し後に冷却してシート状成形物とした後、このシート状成形物を圧延処理し、次いで延伸及び脱溶媒処理を行なう工程を含む多孔質フィルムの製造方法において、前記圧延処理は、下記式（１）で計算される圧延処理後のシート状成形物の弾性回復率が 20% 以下となる条件で行うことを特徴とする多孔質フィルムの製造方法。

$$\text{弾性回復率 } r [\%] = 100 \times (t - t_0) / t_0 \quad (1)$$

（ここで、 $t_0$ ：圧延処理におけるシート圧延部の最小隙間、 $t$ ：圧力解除後の弾性回復状態でのシート厚である。）

【請求項 2】 前記圧延処理は、下記式（２）で計算される圧延係数  $k$  が 5 [倍・分] 以上となる条件で行う請求項 1 記載の多孔質フィルムの製造方法。

$$\text{圧延係数 } k [\text{倍} \cdot \text{分}] = \text{圧延倍率} [\text{倍}] \times \text{圧延時間} [\text{分}] \quad (2)$$

（ここで、圧延倍率とは圧延前シート厚を圧延後シート厚で除した比率であり、圧延時間とは圧力が作用する時間である）

【請求項 3】 前記圧延処理が加圧ロール式ダブルベルトプレス機により行なわれるものである請求項 1 又は 2 に記載の多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 4】 前記加圧ロール式ダブルベルトプレス機が 1 台のベルトプレス機内で加熱圧延と冷却加圧とを連続して行なうものである請求項 3 に記載の多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 5】 前記加熱圧延が、前記ポリオレフィン樹脂の融点の  $-30^\circ\text{C}$  以上  $-10^\circ\text{C}$  以下で行われ、前記冷却加圧が  $40^\circ\text{C}$  以下で行われる請求項 4 に記載の多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 6】 前記組成物が、架橋反応可能な二重結合を有する熱可塑性エラストマーを含む請求項 1 ～ 5 いずれかに記載の多孔質フィルムの製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 いずれかに記載の多孔質フィルムの製造方法によって電池用セパレータを作製する電池用セパレータの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、多孔質フィルムの製造方法及び電池用セパレータの製造方法に関する。さらに詳しくは、電池の中で正極負極の短絡防止のために、正極負極間に配置されてこれらを隔離させる電池セパレータ等として好適に用いられる多孔質フィルムの製造方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

現在、リチウム二次電池は携帯電話やノートブックパソコン用として多量に用いられており、さらに電気自動車用バッテリーとして期待されている。

**【0003】**

このようなリチウム電池の負極材料としては、金属リチウムをはじめ、リチウム合金やリチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料のような層間化合物を挙げることができる。正極材料としては、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄等の遷移金属の酸化物やこれら遷移金属とリチウムとの複合酸化物を挙げることができる。

**【0004】**

一般にこのようなリチウム電池においては、上述したような正極と負極との間にそれらの電極間の短絡を防止するためにセパレータが設けられている。このようなセパレータとしては、通常正極負極間のイオン透過性を確保するために、多数の微多孔を有する多孔質フィルムが用いられている。

**【0005】**

このような電池セパレータ用の多孔質フィルムとしては、薄膜高強度化の試みとして各種製造方法が知れている。中でも超高分子量のポリオレフィン樹脂を主体とするポリオレフィン樹脂を溶媒中で加熱して熔融させた組成物を、ゲル状のシートに押出し成形し、この押し出されたシート成形物を圧延処理し、次いで延伸、脱溶媒処理することにより、多孔質フィルムを製造する方法は、薄膜高強度で高細孔容積の電池用セパレータを得るための優れた方法である。

## 【0006】

具体的には、超高分子量ポリオレフィン樹脂を溶媒に加熱・溶解させた組成物を、冷却されたサイジングダイスを通してシート状に成形し、これをベルトプレス機で圧延処理し、次いで延伸、脱溶媒処理する多孔質フィルムの製造方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。また、同様の製造方法において、圧延工程の圧延倍率と延伸工程の延伸倍率の積を50～400倍とし、かつ圧延倍率／延伸倍率の比を1～15とする多孔質フィルムの製造方法が知られている（例えば、特許文献2参照）。

## 【0007】

## 【特許文献1】

特開2000-230072号公報（第2頁）

## 【特許文献2】

特開2000-272019号公報（第2頁）

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の特許文献1～2の発明は、熱可塑性エラストマーを含有しない樹脂組成物を原料とする多孔質フィルムの製造方法であり、圧延処理における弾性回復の挙動は、熱可塑性エラストマーを含有する場合と大きく異なると考えられる。また、特許文献1では、シート状成形物の弾性回復と冷却圧延工程の冷却温度との関係について言及しているが、冷却温度が十分低い場合でも他の圧延条件によって弾性回復の挙動は大きく相違する。

## 【0009】

一方、電池セパレータ用の多孔質フィルムでは、誤接続等により異常電流が発生した場合に、電池内部温度の上昇に伴って樹脂が変形して微多孔を塞いで電池反応を停止させる、いわゆるシャットダウン機能（SD機能）が安全性の点から要求される。かかるSD機能を発現させる上で、多孔質フィルムに熱可塑性エラストマーを含有するのが有効であることが知られている。

## 【0010】

ところが、本発明者らの検討によると、原料に熱可塑性エラストマーを含有す

る場合には、圧延処理後のシート状成形物の弾性回復率が多孔質フィルムの空孔率その他の特性へ影響することが判明した。このことは特に、薄膜でかつ、高強度の多孔質フィルムを得る上で重要である。

#### 【0011】

そこで、本発明の目的は、熱可塑性エラストマーを含有する場合でも、薄膜で、高強度でありながら高空孔率であり通気性にも優れる多孔質フィルムの製造法、及び電池用セパレータの製造方法を提供することにある。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の知見に基づいて、各種製造条件について鋭意研究したところ、圧延処理後のシート状成形物の弾性回復率を特定の範囲にすることによって、上記目的を達成することを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0013】

すなわち、本発明の多孔質フィルムの製造方法は、少なくともポリオレフィン樹脂、熱可塑性エラストマー及び溶媒を含む組成物を熔融混練し、押出し後に冷却してシート状成形物とした後、このシート状成形物を圧延処理し、次いで延伸及び脱溶媒処理を行なう工程を含む多孔質フィルムの製造方法において、前記圧延処理は、下記式（1）で計算される圧延処理後のシート状成形物の弾性回復率が20%以下となる条件で行うことを特徴とする。

#### 【0014】

$$\text{弾性回復率 } r [\%] = 100 \times (t - t_0) / t_0 \quad (1)$$

（ここで、 $t_0$ ：圧延処理におけるシート圧延部の最小隙間、 $t$ ：圧力解除後の弾性回復状態でのシート厚である。）

上記において、前記圧延処理は、下記式（2）で計算される圧延係数  $k$  が5〔倍・分〕以上となる条件で行う請求項1記載の多孔質フィルムの製造方法。

#### 【0015】

$$\text{圧延係数 } k [\text{倍} \cdot \text{分}] = \text{圧延倍率} [\text{倍}] \times \text{圧延時間} [\text{分}] \quad (2)$$

（ここで、圧延倍率とは圧延前シート厚を圧延後シート厚で除した比率であり、圧延時間とは圧力が作用する時間である）

また、前記圧延処理が加圧ロール式ダブルベルトプレス機により行なわれることが好ましい。その際、前記加圧ロール式ダブルベルトプレス機が1台のベルトプレス機内で加熱圧延と冷却加圧とを連続して行なうものであることが好ましい。

#### 【0016】

特に、前記加熱圧延が、前記ポリオレフィン樹脂の融点の $-30^{\circ}\text{C}$ 以上 $-10^{\circ}\text{C}$ 以下で行われ、前記冷却加圧が $40^{\circ}\text{C}$ 以下で行われることが好ましい。

#### 【0017】

また、前記組成物が、架橋反応可能な二重結合を有する熱可塑性エラストマーを含むことが好ましい。

#### 【0018】

一方、本発明の電池用セパレータの製造方法は、上記いずれかに記載の多孔質フィルムの製造方法によって電池用セパレータを作製するものである。

#### 【0019】

##### [作用効果]

本発明の製造方法によると、圧延処理後のシート状成形物の弾性回復率を20%以下にするため、実施例の結果が示すように、熱可塑性エラストマーを含有する場合でも、薄膜で、高強度でありながら高空孔率であり通気性にも優れる多孔質フィルムを製造することができる。その理由の詳細は不明であるが、次のように推定される。即ち、熱可塑性エラストマーを含有する場合、従来の条件では圧延処理後のシート状成形物の弾性回復率が大きくなり易く、弾性回復時に分子鎖の配向状態が維持できないため、後の延伸処理が効果的に行えにくい。これに対し、本発明の製造方法によると、圧延処理後の分子鎖の配向状態が好適に維持できるため、後の延伸処理が効果的に行え、薄膜で高強度でありながら高空孔率であり通気性にも優れる多孔質フィルムを得ることができる。

#### 【0020】

また、前記圧延処理工程での圧延係数が5〔倍・分〕以上である場合、十分な圧延が時間を掛けて行われるので、弾性回復率を低減させることが出来るため、さらに確実に、薄膜高強度で、高空孔率の多孔質フィルムを得ることが出来る。



**【 0 0 2 1 】**

前記圧延処理が加圧ロール式ダブルベルトプレス機により行なわれる場合、連続方式にて圧延処理が可能となり、またMD方向（長手方向）の加圧の連続性や、加圧面全体の圧力の均一性が好適なものになる。

**【 0 0 2 2 】**

前記加圧ロール式ダブルベルトプレス機が1台のベルトプレス機内で加熱圧延と冷却加圧とを連続して行なう場合、シートの走行安定性が高まり膜厚精度が向上する。しかも、加熱圧延後に圧力をかけながら冷却するため、分子鎖の配向状態を維持させ易く、より確実に弾性回復率を低減させることができる。

**【 0 0 2 3 】**

さらに、前記加圧ロール式ダブルベルトプレス機の加熱圧延温度がポリオレフィン樹脂の融点の $-30^{\circ}\text{C}$ 以上 $-10^{\circ}\text{C}$ 以下であり、前記冷却加圧が $40^{\circ}\text{C}$ 以下である場合、加熱圧延時に適切な粘度でシートを加圧変形させることができ、しかも冷却加圧時に適切な温度で分子鎖の配向状態を維持できるため、薄膜高強度フィルムをより確実に得ることができる。

**【 0 0 2 4 】**

上述の効果は架橋反応可能な二重結合を有する熱可塑性エラストマーを含む組成物についても同様に得られ、しかも二重結合を有する場合、架橋により多孔質フィルムの耐熱性を向上させることができる。

**【 0 0 2 5 】****【発明の実施の形態】**

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。図1は、本発明の多孔質フィルムの製造方法に使用する装置の一例を示す概略構成図である。

**【 0 0 2 6 】**

本発明の製造方法では、図1に示すような装置を用いて、例えば原料樹脂を含む組成物を熔融混練し、押出部にて押出し後に、冷却部で冷却してシート状成形物とした後、このシート状成形物を加熱加圧部と冷却加圧部を通過させて圧延処理する。シート状成形物は繰り出しニップロール6で送り出され、ドラム1と駆

動ドラムに掛け渡されたエンドレスベルト 3 の移動により送り込まれながら、加熱加圧ロール 4 で加熱圧延された後、冷却加圧ロール 5 で冷却加圧される。次いで図示してない装置で、シートの延伸及び脱溶媒処理を行なう。

#### 【0027】

本発明では、まず、少なくともポリオレフィン樹脂、熱可塑性エラストマー及び溶媒を含む組成物を熔融混練するが、かかるポリオレフィン樹脂は、超高分子量ポリオレフィンを含むことが好ましい。超高分子量のポリオレフィン樹脂としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等の単独重合体、共重合体またはこれらの混合物等が挙げられ、これらの中では、得られる多孔質フィルムの高強度の観点から、超高分子量ポリエチレン樹脂が好ましく用いられる。

#### 【0028】

超高分子量ポリオレフィンの重量平均分子量は、 $5 \times 10^5$  以上、好ましくは  $5 \times 10^5 \sim 20 \times 10^6$ 、より好ましくは  $5 \times 10^5 \sim 15 \times 10^6$  が望ましい。本発明における重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ (GPC) を用いて実施例に記載の測定方法で測定される値を指す。

#### 【0029】

超高分子量ポリオレフィン樹脂の含有量は、ポリオレフィン樹脂中に、好ましくは 5 ~ 100 重量%、より好ましくは 8 ~ 100 重量%である。

#### 【0030】

超高分子量ポリオレフィン樹脂以外にポリオレフィン樹脂に含有されてもよい樹脂としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等の単独重合体、共重合体またはこれらの混合物を挙げられ、これらの中では、得られる多孔質フィルムの高強度化の観点から、高密度ポリエチレン樹脂が好ましい。これらの樹脂の重量平均分子量は、好ましくは  $1 \times 10^4$  以上  $5 \times 10^5$  未満、より好ましくは  $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5$  である。

#### 【0031】

本発明に用いることのできる溶媒としては、ポリオレフィン樹脂の溶解性に優れたものであれば、特に限定されないが、凝固点が  $-10^\circ\text{C}$  以下のものが好まし

く用いられる。このような溶媒の好ましい具体例として、例えば、デカン、デカリン、流動パラフィン等の脂肪族または脂環式炭化水素、沸点がこれらに対応する鉱油留分を挙げられ、なかでも、流動パラフィン等の不揮発性溶媒が好ましく、凝固点が $-45 \sim -10^{\circ}\text{C}$ 、 $40^{\circ}\text{C}$ での動粘度が $65 \text{ (m}^2/\text{s)}$ 以下の不揮発性溶媒がより好ましい。

#### 【0032】

また、熱可塑性エラストマーとしては、ポリスチレン系や、ポリオレフィン系、ポリジエン系、塩化ビニル系、ポリエステル系等の熱可塑性エラストマーが挙げられる。架橋反応可能な二重結合を有する熱可塑性エラストマーとしては、ポリブタジエン、ポリノルボルネン、イソブレン、その他の架橋性ゴムの未加硫物などが挙げられるが、特に、ポリノルボルネン、もしくはジエン成分がエチリデンノルボルネンである、エチレンとプロピレンおよびジエンモノマーとの三元共重合体からなるゴム (EPDM) が好ましい。これらの熱可塑性エラストマーは、多孔質フィルム中に $1 \sim 50$ 重量%、特に $2 \sim 40$ 重量%含有されるのが好ましい。

#### 【0033】

ポリオレフィン、熱可塑性エラストマー及び溶媒の混合割合は、ポリオレフィンの種類、溶解性、混練温度等により異なるため、一概には決定できないが、得られるスラリー状の樹脂組成物を溶融混練してシート状に成形できる程度であれば特に限定されない。例えば、ポリオレフィン樹脂と熱可塑性エラストマーが樹脂組成物の $5 \sim 30$ 重量%であることが好ましく、 $8 \sim 20$ 重量%であることがより好ましい。ポリオレフィン樹脂と熱可塑性エラストマーを合わせた混合割合が $5$ 重量%以上であると、得られる多孔質フィルムの強度を向上させることができ、またポリオレフィン樹脂と熱可塑性エラストマーを合わせた混合割合が $30$ 重量%以下であると、ポリオレフィン樹脂と熱可塑性エラストマーを十分に溶媒に溶解させて、伸び切り状態近くまで混練することができるため、ポリマー鎖の十分な絡み合いを得る事ができる。

#### 【0034】

なお、前記樹脂組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、染料

、造核剤、顔料、帯電防止剤等の添加物を、本発明の目的を損なわない範囲で添加する事ができる。

#### 【 0 0 3 5 】

樹脂組成物の溶融混練りは、ポリオレフィン樹脂のポリマー鎖の十分な絡み合いを得るために、樹脂組成物に十分なせん断力を作用させて行う事が好ましい。従って、本発明における樹脂組成物の溶融混練りには、通常、混合物に強いせん断力を与えることができるニーダや二軸混練り機が好ましく用いられる。

#### 【 0 0 3 6 】

樹脂組成物を溶融混練する際の温度は、適当な温度条件下であればよく、特に限定されないが、115～185℃が好ましい。溶融混練りの際の温度は、樹脂組成物を十分に混練りして、ポリオレフィン樹脂のポリマー鎖の十分な絡み合いを得るために、115℃以上が好ましく、適度な粘度で、樹脂組成物に十分なせん断力を作用させるために、185℃以下が好ましい。

#### 【 0 0 3 7 】

次いで、得られた溶融混練り物を押し出し後に冷却してシート状に成形する。溶融混練り物をシート状に成形する方法は、特に限定されず、例えば、冷却された金属板に挟み込み急冷して急冷結晶化（固化）によりシート状成形物にしてもよく、Tダイなどを取り付けた押し出し機などを用いてシート状に成形した後、冷却して結晶化させてもよい。溶融混練り物の冷却には、従来より用いられている冷却ロール等を特に限定する事なく用いる事ができるが、本発明では、シート状成形物の表面層のみならず、中心部までポリオレフィン樹脂を微細に結晶化させるために、サイジングダイスを用いる事が好ましい。

#### 【 0 0 3 8 】

サイジングダイスの温度（即ち冷却温度）は、溶媒の動きを安定化させながら溶融混練り物をシート状に成形するため、-15℃以下、好ましくは-20℃以下であることが望ましい。

#### 【 0 0 3 9 】

サイジングダイスを冷却する方法は、例えば、サイジングダイス内に配管を設け、その配管内にあらかじめ水で希釈された不凍液を一定循環量で循環させる方

法が挙げられるが、さらに冷却能力を向上させるために、サイジングダイスに冷却槽を設け、その冷却槽内に前記水で希釈された不凍液を循環させる方法を用いても良い。いずれの方法を採用するにしても、冷却水の出入口の温度差を可能な限り少なくし、温度ムラや温度勾配をなくし、かつ冷却効率を高めることが好ましい。また、必要に応じて引取りロールにてテンションをかけながらシート状成形物を引いても良い。

#### 【0 0 4 0】

このようにして得られるシート状成形物の厚みは、シート状成形物の表面層のみならず、中心部までポリオレフィン樹脂を微細に結晶化させる理由から、0.5～20mmが好ましく、5～10mmが好ましい。なお、ベルトプレス機等を用いて圧延を行なう場合、シート状成形物の幅は50～200mmが好ましい。

#### 【0 0 4 1】

なお、本発明では、得られるシート状成形物の表面層のみならず、中心部までポリオレフィン樹脂を微細に結晶化させて、細く、かつ均一なフィブリルからなる曲路率の大きい多孔質膜構造を有する多孔質フィルムを得るためには、熔融混合物を、好ましくは $-15^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは $-20^{\circ}\text{C}$ 以下に急冷して、シート状に成形することが望ましい。

#### 【0 0 4 2】

これは、溶液状態、すなわち、熔融混練り物からシート状に成形する際の冷却速度が遅い場合は、熔融混練りにより引き延ばされ、絡み合っているフィブリルが毛毬状に戻って、太い繊維を形成するためである。しかしながら、通常、ゲル状のシート状成形物は、熱伝導性が大きくないため、表面層に比べて中心に近い部分程冷却されにくい。しかし、冷却されたサイジングダイスを用いた場合には、金属による熱伝導の効果で、熔融混合物の冷却ムラを抑えることができ、かつ精度の高い空間を所定の圧力で通過することとあいまって、得られるシート状成形物の形状安定性を飛躍的に向上させることができる。

#### 【0 0 4 3】

このようにして得られたシート状成形物は、熔融混練により引き伸ばされ、絡み合っているフィブリル繊維が毛球状に戻って、太い繊維を形成し、シート状成

形物に大きな貫通孔が形成されるのを防止するために、ただちに後述する圧延処理に供するか、又は用いた溶媒の凝固点以下の温度で保存して、ポリオレフィン樹脂の結晶構造を維持することが好ましい。

#### 【0044】

次に、シート状成形物の圧延処理を行なう。圧延処理には、シート状成形物を均一に圧延処理を行なうことのできるベルトプレス機を用いることが好ましい。ここでいうベルトプレス機とは、ベルト間にサンプルを挟み圧延する構造を有するものを意味する。このようなベルトプレス機は、ベルトを駆動ドラムにて一定の速度で移動できるように連続した圧延処理が可能である。

#### 【0045】

圧延処理に用いられるベルトプレス機は、前記構造を有するものであれば特に限定されないが、たとえば、加圧にプレスをもちいた液圧式ダブルベルトプレス機、加圧ロールを用いたロール式ダブルベルトプレス機、ベルト把持型ベルトプレス機、ロートキューア等を用いる事ができるが、ギャップ調整の融通性からロール式ダブルベルトプレス機が好ましい。

#### 【0046】

本発明では、下記式(1)で計算される、前記圧延処理後のシート状成形物の弾性回復率を20%以下とすることを特徴とし、弾性回復率は0~10%が好ましい。この弾性回復率が20%を超えると、厚みが安定しないばかりか、高空孔率と良好な通気度を得ることができない。

#### 【0047】

$$\text{弾性回復率 } r [\%] = 100 \times (t - t_0) / t_0 \quad (1)$$

ここで、 $t_0$ は圧延処理におけるシート圧延部の最小隙間である。また、 $t$ は圧力解除後の弾性回復状態でのシート厚であり、圧力を解除した後に厚み変化が生じない状態で測定したシート厚である。

#### 【0048】

また、本発明では、下記式(2)で計算される圧延係数 $k$ が5〔倍・分〕以上であることが好ましく、5~200〔倍・分〕であることがより好ましい。5〔倍・分〕未満の場合、弾性回復率が大きくなり、強度が低くなる。また、200

〔倍・分〕を超えるとシート状成形物が圧延される時に発生する反発力に負けないように多大な圧力をかけるか、加圧ゾーン長を伸ばすなど、いずれにしても大掛かりな装置にする必要がでてくる。

#### 【0049】

圧延係数  $k$ 〔倍・分〕＝圧延倍率〔倍〕×圧延時間〔分〕 (2)

ここで、圧延倍率とは圧延前シート厚を圧延後シート厚で除した比率である。また、圧延時間とは圧力が作用する時間であり、加熱圧延と冷却加圧を行う場合には、加熱圧延開始から冷却加圧終了までの時間とする。上記の圧延係数の条件を満たす上で、圧延倍率は0.5～20倍が好ましく、圧延時間は0.5～10分が好ましい。

#### 【0050】

また、加圧ロール式ダブルベルトプレス機が1台のベルトプレス機内で加熱圧延と冷却加圧とを連続して行なうものであることが好ましい。さらに、加熱圧延時の際の温度は、好ましくはポリオレフィン樹脂の融点－30℃以上、ポリオレフィン樹脂の融点－10℃以下の温度、より好ましくは、ポリオレフィン樹脂の融点－20℃以上、ポリオレフィン樹脂の融点－15℃以下の温度である。即ち、圧延による薄膜化を容易に行うために、ポリオレフィン樹脂の融点－30℃以上の温度が好ましく、得られた多孔質フィルムを電池用セパレータとして使用する際の強度及び厚みの均一性を確保するために、ポリオレフィン樹脂の融点－10℃以下の温度が好ましい。なお、本明細書において、ポリオレフィン樹脂の融点とは、実施例に記載のDSC測定における昇温過程での吸熱ピーク値温度を言う。

#### 【0051】

冷却加圧の際の温度は、好ましくは40℃以下、より好ましくは10～20℃である。即ち、圧延状態を保持して、加熱圧延後のシート状成形物の弾性回復を防止して、シートの厚みを均一にするために、40℃以下が好ましい。

#### 【0052】

また、加熱ベルトプレス機前に繰出し装置を設け、繰出し速度と加熱ベルトプレス機ライン速に差をつけることも可能である。加熱ベルトプレス機ライン速と

繰出し機スピードに差をつけることは、シートプレス時の蛇行を抑える効果も期待でき、歩留まりを上げる事が可能になる。

#### 【0053】

なお、圧延処理の際の圧延倍率を大きくする方法として、加圧ロールのギャップを調整する方法が挙げられるが、急激に圧延倍率が大きくなるように設定すると、シート状成形物がベルト間で滑ってしまい噛み込み不十分となり圧延されなくなる。

#### 【0054】

加圧ロール組み数は、特に限定されないが、通常、10～30個程度であることが好ましい。また、加圧ロールの噛み込み角度は特に限定されないが、0～1°が好ましく、0～0.5°がより好ましい。なお、ここで言う噛み込み角度とは、シート状成形物の進行水平方向に対するベルト面の角度を意味し、該ベルト面とはシート状成形物が噛み込み圧延される領域を示す。

#### 【0055】

加熱圧延の際は、シート状成形物の潤滑な噛み込みを考慮して、噛み込み角度を持ったベルト間で加熱圧延し、冷却加圧では目標とされる圧延倍率となるように噛み込み角度を0°にしてギャップを一定にすることが好ましい。

#### 【0056】

また、ベルト面とシート状成形物の摩擦係数を高くして噛み込みを良好にするために、ベルト面表面粗度を制御したり、紙などの給油性のあるシートでシート状成形物を挟んでサンドイッチ状にして圧延する方法もとることも可能である。

#### 【0057】

なお、プレスによる圧延は一種の固相加工であり、樹脂組成物を高粘度状態で加工するため、樹脂内部に分子摩擦が生ずるせん断流動は脆性破壊の原因になり、均一な圧延が困難になる。理想的な二軸伸長を達成するために、流動抵抗を極力小さくし均一な栓流（プラグフロー）で流動させることが必要である。そのために、樹脂組成物とベルト界面に潤滑剤を介在させてもよいが、本発明にあるようにポレオリフン樹脂と溶媒からなる樹脂組成物であれば、圧延処理時に溶媒が組成物とベルト面間に染み出してきて潤滑剤の役目をする。その挙動を期待する



意味でも、ポリオレフィン樹脂と溶媒との樹脂組成物において、溶媒が70重量%以上であるのが好ましい。

#### 【0058】

延伸処理の方法は特に限定されるものではなく、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法またはこれらの方法の組み合わせであってもよい。また、一軸延伸、二軸延伸等いずれの方法をも適用することができ、二軸延伸の場合は、縦横同時延伸又は逐次延伸のいずれでもよいが、縦横同時延伸が好ましい。延伸処理時の温度は、ポリオレフィンの融点+5℃以下の温度が好ましい。その他の延伸処理条件は、通常用いられる公知の条件を採用することができる。

#### 【0059】

次に、前記シート状成形物の脱溶媒処理を行なう。脱溶媒処理は、シート状成形物から溶媒を除去して多孔質構造を形成させる工程であり、例えば、シート状成形物を溶剤で洗浄して溶媒を除去することにより行う事ができる。

#### 【0060】

溶剤としては、樹脂組成物の調整に用いた溶媒に応じて適宜選択する事ができるが、具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、デカン等の炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、アルコール類等の易揮発性溶剤が挙げられ、これらは単独で又は二種以上を混合して用いる事ができる。かかる溶剤を用いた脱溶媒処理の方法は、特に限定されず、例えば、シート状成形物を溶剤中に浸漬して溶媒を抽出する方法、溶剤をシート状成形物にシャワーする方法等が挙げられる。

#### 【0061】

脱溶媒処理は、延伸前に行ってもよい。例えば、シート状成形物を脱溶媒処理してから延伸処理に供してもよく、また、延伸処理してから脱溶媒処理を行ってもよい。あるいは、延伸処理前に脱溶媒処理を行い、延伸処理後に再度脱溶媒処理を行って残存溶媒を除去する態様であっても良い。

#### 【0062】

本発明では、このようにして得られた多孔質フィルムに、必要に応じてさらにフィルムの熱収縮を防止するためのヒートセット処理等を施して、形状固定して

もよい。

### 【0063】

このようにして得られる多孔質フィルムの厚さは $1\sim 60\mu\text{m}$ 、好ましくは、 $5\sim 45\mu\text{m}$ であることが望ましく、空孔率は $35\%\sim 75\%$ 、通気度は $100\sim 800\text{秒}/100\text{cc}$ 、針貫通強度は $200\text{g}/16\mu\text{m}$ 以上であることが、特に電池用セパレータとして使用する上で好ましい。

### 【0064】

#### 【実施例】

以下、本発明の構成と効果を具体的に示す実施例等について説明する。なお、各種特性については下記要領にて測定を行なった。

### 【0065】

(融点)

セイコー電子工業社製の示差走査熱量計「DSC200」を使用し、室温から $200^{\circ}\text{C}$ まで $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の割合で昇温させ、この昇温過程での吸熱ピーク値を融点とする。

### 【0066】

(重量平均分子量)

ウォーターズ社製のゲル浸透クロマトグラフ「GPC-150C」を用い、溶媒に、 $o$ -ジクロロベンゼンを、また、カラムとして昭和電工(株)製の「Shodex-80M」を用いて温度 $135^{\circ}\text{C}$ で測定する。データ処理は、TRC社製データ処理システムを用いて行う。分子量はポリスチレンを基準として算出する。

(フィルムの厚み)

$1/10000$ シックネスゲージ及び多孔質フィルムの断面の1万倍走査電子顕微鏡写真から測定した。

### 【0067】

(空孔率)

水銀ポロシメータ(オートスキャン33、ユアサアイオニクス)を使用し、細孔容積( $\text{ml}/\text{g}$ )を求め、ポレオリフィンの密度を $0.95(\text{g}/\text{ml})$ とし、以下の式に基づき算出した。

## 【0068】

空孔率 (%) = [細孔容積 / (細孔容積 + (1 / 密度))] × 100

(通気度)

JIS P8117に準拠してガーレ値を測定する。

## 【0069】

(針貫通強度)

カトーテック (株) 製ハンデー圧縮試験機「KES-G5」を用いて行う。針は直径1.0mm, 先端形状0.5mmのものを使用し、ホルダー径11.3mm, 押し込み速度2mm/秒にて測定し、フィルムが破れるまでの最大荷重を針貫通強度とする。値は全て25μmに換算する。

## 【0070】

## 実施例1

重量平均分子量150万の超高分子量ポリエチレン73重量%、EPDM (エチリデンノルボルネン含量10重量%, 住友化学製エスプレン505) 13重量%、熱可塑性エラストマー (住友化学製TPE821) 14重量%からなる重合体組成物15重量部と流動パラフィン85重量部とをスラリー状に均一に混合し、これを二軸押し出し機 (シリンダー径40mm、L/D=42) に20kg/hrの処理量で供給し、160℃の温度に加熱し、溶解混練りした。次いで、二軸押し出し機先端に取り付けられたフィッシュテールダイを用いてこの混練物をシート状に押出した直後、-15℃に冷却されたサイジングダイスを通し急冷固化させた。

## 【0071】

次いで、このシート状成形物 (厚み: 6.5mm) を、図1に示すような加熱加圧ロール式ダブルベルトプレス機 (噛み込み角度0.5°) で約127℃の温度で加圧し、1.15mmまで圧延した後、冷却加圧ロール式ダブルベルトプレス機 (噛み込み角度0°) を用い、30℃で冷却加圧を行った。圧延倍率5.6倍、加熱圧延開始から冷却加圧終了までの圧延時間6分、圧延係数kは33.6 [倍・分]、弾性回復率rは5%であった。更に、縦横4.5×5倍、125℃で同時二軸延伸した。次いで、ヘプタンに浸漬して脱溶媒した。このようにして得られた多孔質フィルムを更に空気中で85℃で1時間熱処理し、ついで116

℃で1.5時間熱処理して、微多孔フィルムを得た。この多孔質フィルムは16  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0072】

##### 実施例2

実施例1において、サイジングダイスのサイズを変更してシート状成形物（厚み：9mm）を得た後、これを加熱加圧ロール式ダブルベルトプレス機で約127℃の温度で加圧し、1.11mmまで圧延し、冷却加圧ロール式ダブルベルトプレス機を用い、30℃で冷却加圧を行った以外は実施例1と同様にして12  $\mu\text{m}$ の多孔質フィルムを得た。このときの圧延倍率は8.1倍、圧延時間は6分、圧延係数kは48.6〔倍・分〕、弾性回復率rは1%であった。

#### 【0073】

##### 実施例3

実施例1において、シート状成形物（厚み：6.5mm）を加熱加圧ロール式ダブルベルトプレス機で約127℃の温度で加圧し、1.3mmまで圧延した後、冷却加圧ロール式ダブルベルトプレス機を用い、40℃で冷却加圧を行った以外は実施例1と同様にして18  $\mu\text{m}$ の多孔質フィルムを得た。このときの圧延倍率は5.0倍、圧延時間は1分、圧延係数kは5〔倍・分〕、弾性回復率rは18%であった。

#### 【0074】

##### 比較例1

実施例1において、シート状成形物（厚み：6.5mm）を加熱加圧ロール式ダブルベルトプレス機で約127℃の温度で加圧し、1.33mmまで圧延し、冷却加圧ロール式ダブルベルトプレス機を用い、30℃で冷却加圧を行った以外は実施例1と同様にして20  $\mu\text{m}$ の多孔質フィルムを得た。ここで、圧延倍率は4.9倍、圧延時間は1分、圧延係数kは4.9〔倍・分〕、弾性回復率rは21%であった。

#### 【0075】

##### 比較例2

実施例1において、シート状成形物（厚み：6.5mm）を加熱加圧ロール式

ダブルベルトプレス機で約 1 2 7℃の温度で加圧し、1. 5 mmまで圧延した後、冷却加圧ロール式ダブルベルトプレス機を用い、5 0℃で冷却加圧を行った以外は実施例 1 と同様にして 2 5  $\mu$  mの多孔質フィルムを得た。このときの圧延倍率は 4. 3 倍、圧延時間は 1 分、圧延係数  $k$  は 4. 3 [倍・分]、弾性回復率  $r$  は 3 6 %であった。

**【 0 0 7 6 】**

以上で得られた多孔質フィルムについて、前記特性の評価を行った結果を、圧延条件と共に表 1 に示す。

**【 0 0 7 7 】**

【表 1】

	圧延倍率 倍	圧延時間 分	圧延係数 倍・分	弾性回復率 %	膜厚 $\mu$	空孔率 %	ガーシ 秒/100cc	針貫通強度 g
実施例 1	5.6	6	33.6	5	16	38	270	380
実施例 2	8.1	6	48.6	1	12	40	200	400
実施例 3	5	1	5	18	19	36	350	370
比較例 1	4.9	1	4.9	21	20	30	400	190
比較例 2	4.3	1	4.3	36	24	25	500	180

以上の結果より、実施例 1～3 で得られた多孔質フィルムは、弾性回復率と圧延係数とが適当なため、いずれも薄膜で適度な空孔率、通気度、針刺強度を有し値が得られていることがわかる。これに対して、圧延係数が低く弾性回復率が大き過ぎる比較例 1～2 では、空孔率、通気度、針刺強度が低いものであった。

**【図面の簡単な説明】****【図 1】**

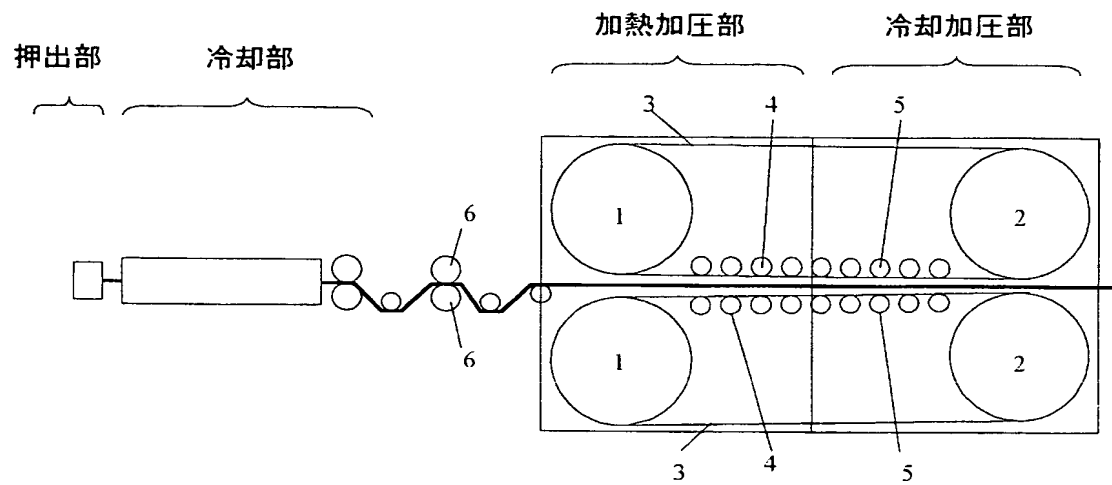
本発明の多孔質フィルムの製造方法に使用する装置の一例を示す概略構成図

**【符号の説明】**

- 1        ドラム
- 2        駆動ドラム
- 3        エンドレスベルト
- 4        加熱加圧ロール
- 5        冷却加圧ロール
- 6        繰り出しニップロール

【書類名】 図面

【図 1】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱可塑性エラストマーを含有する場合でも、薄膜で、高強度でありながら高空孔率であり通気性にも優れる多孔質フィルムの製造法、及び電池用セパレータの製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくともポリオレフィン樹脂、熱可塑性エラストマー及び溶媒を含む組成物を熔融混練し、押出し後に冷却してシート状成形物とした後、このシート状成形物を圧延処理し、次いで延伸及び脱溶媒処理を行なう工程を含む多孔質フィルムの製造方法において、前記圧延処理は、下記式（１）で計算される圧延処理後のシート状成形物の弾性回復率が 2 0 % 以下となる条件で行う。

$$\text{弾性回復率 } r [\%] = 100 \times (t - t_0) / t_0 \quad (1)$$

（ここで、 $t_0$ ：圧延処理におけるシート圧延部の最小隙間、 $t$ ：圧力解除後の弾性回復状態でのシート厚である。）

【選択図】 図 1

特願 2002-312507

出願人履歴情報

識別番号

[000003964]

1. 変更年月日 1990年 8月31日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号  
氏 名 日東電工株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月13日  
[変更理由] 名称変更  
住所変更  
住 所 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号  
氏 名 日東電工株式会社